

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-159771

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 03-319022

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.1991

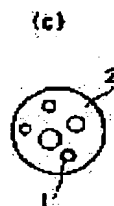
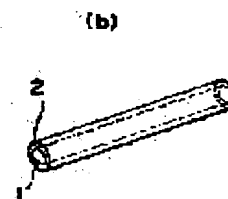
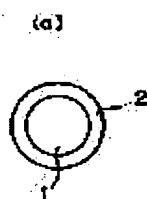
(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA
KARASAWA TAMAE
HAYASHI MANABU

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a secondary battery excellent in capacity, long period charge/discharge cycle characteristic, repeating characteristic of charge/discharge by a large current, charge/discharge characteristic at high/low temperature, recovery characteristic against overcharge/overdischarge and safety.

CONSTITUTION: In a secondary battery with a carbon material contained in both positive and negative poles, the carbon material of the positive pole is provided with 3.45 \AA or more d_{002} by an X-ray wide angle diffraction method and a 10 m^2/g or more specific surface, and the carbon material of the negative pole has a multiphase structure consisting of a nucleus and a surface. In the nucleus 1, the above-mentioned d_{002} is 3.35 \AA or more and less than 3.45 \AA , and in the surface 2, a Raman spectrum by argon ion laser beam of 5145 \AA wavenumber has respectively a peak in a range of 1580 to 1620 cm^{-1} and in a range of 1350 to 1370 cm^{-1} . In the intensity ratio, the latter is 0.4 times as large or larger than the former.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3004789

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-159771

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/02
4/58
4/66
10/40

B

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平3-319022

(22)出願日

平成3年(1991)12月3日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宮林 光孝

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 唐沢 環江

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 林 学

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【要約】

【構成】 正極・負極ともに炭素質物を含む二次電池で、正極の炭素質物はX線広角回折法によるd₀₀₂が3.45Å以上、比表面積が10m²/g以上であり、負極の炭素質物は核と表層からなる多相構造を有し、核は上記d₀₀₂が3.35Å以上、3.45Å未満であり、表層は波数5145Åのアルゴンイオンレーザー光によるラマンスペクトルが、1580~1620cm⁻¹の範囲と1350~1370cm⁻¹の範囲にそれぞれピークを有し、その強度比は、後者が前者の0.4倍以上である二次電池。

【効果】 電池容量と長期の充放電サイクル特性に優れ、大電流による充放電の繰り返し特性、高温及び低温における充放電特性、過充電及び過放電に対する回復特性、ならびに安全性に優れた二次電池を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 再充電可能な正極と、再充電可能な負極とを備えた二次電池であって、該正極が下記（A）の要件を満たす炭素質物を含み、該負極が、下記（B）の要件を満たす炭素質物を含むことを特徴とする二次電池。

（A）X線広角回折法による（002）面の面間隔 d_{002} が3.45Å以上、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

（B）下記（a）の要件を満たす炭素質物の粒子状ないし繊維状の核の表面に、下記（b）の要件を満たす炭素質物の表層を形成させた多相構造を有する。

（a）X線広角回折法による（002）面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上、3.45Å未満である。

（b）波数 5145Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析において、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_A 、 $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_B を有し、式（1）で定義される R 値が0.4以上である。

$$R = I_B / I_A \quad (1)$$

式中、 I_A はピーク P_A の強度、 I_B はピーク P_B の強度を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で長期の充放電サイクル特性に優れ、大電流の充放電を繰り返すことが可能であり、過充電及び過放電に対する回復特性が優れた、しかも安全性の高い二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】高容量が得られるリチウム二次電池の開発が注目されている。

【0003】このようなリチウム二次電池用の電極として、ポリアセチレンなどの導電性高分子を用いることが提案されている。しかし、導電性高分子は Li^+ イオンのドーピング能力と、充放電サイクル特性の安定性に欠ける。

【0004】また、リチウム金属をリチウム二次電池の負極電極に用いることも試みられているが、この場合には充放電サイクル特性が極めて悪い。

【0005】すなわち、電池の放電時には負極体からリチウムが Li^+ イオンとなって電解液中に移動し、充電時にはこの Li^+ イオンが金属リチウムとなって再び負極体に電析するが、この充放電サイクルを反復させると、それに伴って電析する金属リチウムはデンドライト状となる。このデンドライト状の金属リチウムは極めて活性な物質であるため、電解液を分解させ、その結果、電池の充放電サイクル特性が劣化するという不都合を生ずる。さらにこれが成長していくと、最後には、このデンドライト状の金属リチウム電析物がセパレーターを貫通して正極体に達し、短絡現象を起こすという問題を生ずる。そのため、充放電サイクル寿命が短い。

【0006】このような問題を解決するために、負極電極として有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これにリチウム又はリチウムを主体とするアルカリ金属を活物質として担持させて構成することが試みられている。このような負極体を用いることにより、負極の充放電サイクル特性は飛躍的に改良されたが、しかし一方で、この負極電極の電極容量は、まだ満足しうる程に大きなものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、こうした技術的背景のもとに、高容量で長期の充放電サイクル特性に優れ、大電流の充放電を繰り返すことが可能であり、過充電及び過放電に対する回復特性が優れた、しかも短絡などによる発火や爆発のおそれのない安全な二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決すべく、負極電極及びこれと組み合わせる正極電極に関して鋭意研究を重ねた結果、後述する改良された特定の炭素質物を含む負極と、特定の炭素質物を含む正極との組合せによる二次電池が、上記の目的のために極めて有効であることを見出して、本発明をなすに至った。

【0009】すなわち、本発明の二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極とを備えた二次電池であって、該正極が下記（A）の要件を満たす炭素質物を含み、該負極が、下記（B）の要件を満たす炭素質物を含むことを特徴とする。

（A）X線広角回折法による（002）面の面間隔 d_{002} が3.45Å以上、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

（B）下記（a）の要件を満たす炭素質物の粒子状ないし繊維状の核の表面に、下記（b）の要件を満たす炭素質物の表層を形成させた多相構造を有する。

（a）X線広角回折法による（002）面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上、3.45Å未満である。

（b）波数 5145Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析において、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_A 、 $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_B を有し、式（1）で定義される R 値が0.4以上である。

$$R = I_B / I_A \quad (1)$$

式中、 I_A はピーク P_A の強度、 I_B はピーク P_B の強度を表す。

【0010】本発明の二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極を有し、両者の間に電解液を保持するセパレータ、又はアルカリ金属イオンとくにリチウムイオンの導電体である固体電解質を介在させたものである。

【0011】本発明で用いられる再充電可能な正極は、

3

下記のような炭素質物を主成分として構成されている。

【0012】すなわち、X線広角回折法による(002)面の回折線の面間隔 d_{002} は3.45Å以上であり、好ましくは3.50Å以上、より好ましくは3.55Å以上、さらに好ましくは3.60Å以上、とくに好ましくは3.60~3.90Å、最も好ましくは3.70~3.80Åである。

【0013】また、c軸方向の結晶子の大きさ L_c は、好ましくは100Å以下、より好ましくは50Å以下、さらに好ましくは30Å以下、とくに好ましくは5~20Å、最も好ましくは7~15Åである。

【0014】比表面積は10m²/g以上であり、好ましくは50m²/g以上、より好ましくは100m²/g以上、さらに好ましくは500m²/g以上、最も好ましくは1,000m²/g以上である。

【0015】本発明の正極に用いる炭素質物は、粒子状、繊維状などの任意の形態をとりうるが、粒子状又は繊維状であることが好ましい。

【0016】本発明で用いられる再充電可能な負極は、下記のような多相構造の炭素質物を主成分として構成されている。すなわち、X線広角回折法による(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上、3.45Å未満である炭素質物の粒子又は繊維を核として、その表面上で有機化合物を炭素化して、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析におけるピーク強度比 R が0.4以上である炭素質物の表層を形成させることによって得られる多相構造の炭素質物である。

【0017】核となる炭素質物の粒子又は繊維は、X線広角回折法による(002)面の回折線の面間隔 d_{002} が、前述のように3.35Å以上、3.45Å未満であり、好ましくは3.35~3.43Å、より好ましくは3.36~3.42Å、さらに好ましくは3.37~3.41Åである。

【0018】また、c軸方向の結晶子の大きさ L_c は、好ましくは100Å以上、より好ましくは150Åを超え、さらに好ましくは180Å以上、最も好ましくは220~1,000Åである。

【0019】核となる炭素質物の粒子又は繊維の真密度は、好ましくは2.00g/cm³以上、より好ましくは2.05g/cm³以上、さらに好ましくは2.10~2.25g/cm³、とくに好ましくは2.15~2.25g/cm³、最も好ましくは2.18~2.23g/cm³である。

【0020】核となる炭素質物の形状は、粒子状でも繊維状でも差支えない。粒子の場合、その体積平均粒径は、好ましくは1~50μm、より好ましくは2~30μm、さらに好ましくは3~15μm、とくに好ましくは4~10μmである。また繊維の場合、その平均直径は、好ましくは0.5~20μm、より好ましくは1~

4

10μm、さらに好ましくは2~8μmである。

【0021】このような炭素質物の粒子又は繊維を核として用い、その表面において有機化合物を分解・炭素化させて、下記の性質を有する炭素質物からなる表層を形成させる。

【0022】すなわち、波長5145Åのアルゴンイオンレーザーを用いたラマンスペクトル分析において、1580~1620cm⁻¹の範囲にピーク P_A 、1350~1370cm⁻¹の範囲にピーク P_B を有し、上記 P_A の強度 I_A に対する P_B の強度 I_B の比 $R=I_B/I_A$ が、0.4以上であり、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.9以上、とくに好ましくは0.90~1.50、最も好ましくは0.90~1.30である炭素質物を、表層として形成させる。

【0023】表層の炭素質物の真密度は、前述の核の炭素質物の真密度よりも低いことが好ましい。すなわち、表層の炭素質物の真密度は、2.10g/ml未満、より好ましくは2.05g/ml以下、さらに好ましくは1.30~2.05g/ml、とくに好ましくは1.40~2.05g/ml、最も好ましくは1.80~2.03g/mlであって、核の炭素質物の真密度よりも、好ましくは0.10~0.70g/ml、より好ましくは0.15~0.50g/ml、さらに好ましくは0.18~0.40g/ml、とくに好ましくは0.19~0.35g/ml、最も好ましくは0.20~0.30g/mlだけ小さい値になるように制御する。

【0024】また、表層として形成する炭素質物は、X線広角回折において、(002)面の面間隔 d_{002} が、好ましくは3.45Å以上、より好ましくは3.47~3.75Å、さらに好ましくは3.49~3.70Å、とくに好ましくは3.50~3.65Å、最も好ましくは3.56~3.60Åに制御する。

【0025】さらに、c軸方向の結晶子の大きさ L_c は、好ましくは100Å以下、より好ましくは70Å以下、さらに好ましくは50Å以下、とくに好ましくは10~30Å、最も好ましくは15~30Åに制御する。

【0026】表層の厚みは、好ましくは100Å~5μm、より好ましくは200Å~4μm、さらに好ましくは300Å~3μm、とくに好ましくは500Å~2μm、最も好ましくは800Å~1μmである。

【0027】このような表層を形成した結果、全体の炭素質物に占める表層部分の割合は、好ましくは3~80重量%、より好ましくは5~60重量%、さらに好ましくは8~50重量%、とくに好ましくは10~45重量%、最も好ましくは12~40重量%である。

【0028】このような炭素質物は、1個ないし複数個の粒状又は繊維状の炭素質物からなる核が、別の結晶構造を有する粒状又は繊維状の炭素質物からなる表層に内包される多相構造をとる。その形状の模式図の例を図1

成されていてもよい。

【0029】この炭素質物は、全体として、粒子状、繊維状などの任意の形状をとりうるが、粒子状又は繊維状が好ましく、粒子状であることがとくに好ましい。

【0030】粒子状の場合、体積平均粒径は、好ましくは1~100 μm 、より好ましくは2~50 μm 、さらに好ましくは3~30 μm 、とくに好ましくは4~20 μm 、最も好ましくは5~15 μm である。繊維状の場合、直径は、好ましくは0.5~25 μm 、より好ましくは1~20 μm 、さらに好ましくは2~10 μm 、最も好ましくは3~5 μm であり；長さは、好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下、さらに好ましくは3mm以下である。

【0031】また、BET法を用いて測定した比表面積が、好ましくは0.5 m^2/g 以上、より好ましくは1 m^2/g 以上、さらに好ましくは2~100 m^2/g である。

【0032】本発明に用いる炭素質物は、たとえば下記の方法で合成することができる。すなわち、まず有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、1,000~3,000 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは2,000~3,000 $^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行い、X線広角回折図において d_{002} が3.35 \AA 以上、3.45 \AA 未満の炭素質物を得て核とする。この炭素質物は、粒子状、繊維状のいずれの形状をとってもよい。

【0033】ついで、上記のようにして得られた炭素質物を核として、有機化合物を不活性ガス流下又は真空中に加熱して分解し、炭素化して、上記の核の表面上に新しい炭素質物の表層を形成させる。あるいは、天然黒鉛又は人造黒鉛の粒子を核として用い、同様の方法で表層を形成させてもよい。

【0034】加熱温度は、有機化合物の種類によっても異なるが、核の炭素質物の真密度及び結晶構造が変化しない温度が用いられ、通常、500~2,500 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは600~1,500 $^{\circ}\text{C}$ の範囲から選択される。

【0035】核となる炭素質物の表面に、表層を形成させる方法としては、次のような方法があり、任意に選択することができる。

【0036】第1の方法は、核となる炭素質物の表面に、有機化合物を気相で熱分解させて、表層の炭素質物を形成させる方法である。この方法に用いられる有機化合物としては、プロパンなどの脂肪族飽和炭化水素、プロピレンなどの脂肪族不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ペリレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。さらに、これらの芳香族炭化水素から誘導されるカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドなども用いることができる。

【0037】第2の方法は、核となる炭素質物の表面で、有機化合物を液相から炭素化させて、表層の炭素質物を形成させる方法である。この方法に用いられる有機

化合物としては、ナフタレン、フェナントレン、アセナフチレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；ならびに上記各化合物の混合物を主成分とするピッチが挙げられる。ピッチとしては、原油ピッチ、ナフサピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチのほか、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンの分解によって得られる分解ピッチが挙げられる。

【0038】また、出発物質として用いられる有機化合物として、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物も同様に挙げられる。

【0039】第3の方法は、核となる炭素質物の表面を、高分子物質で被覆して、これを加熱・分解することにより、固相で炭素化させて、表層の炭素質物を形成させる方法である。この方法に用いる高分子物質としては、フェノール樹脂；フルフリルアルコール樹脂；セルロース；ポリアクリロニトリル、ポリ(α -ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)などの共役系樹脂のような任意の有機高分子化合物を挙げることができる。

【0040】さらに、上述の炭素質物は、活物質であるアルカリ金属、とりわけリチウムと合金を形成しうる金属、たとえばアルミニウムを混合して用いることができる。あるいはそのような金属とアルカリ金属、とりわけリチウムとからなる合金、たとえばリチウム・アルミニウム合金を混合して用いることもできる。

【0041】このような金属ないし合金は、粒子状でも、炭素質物の粒子などの表面をコーティングした薄層の形態でも、あるいは炭素質物の粒子などの内部に包含される形態であっても差し支えない。上記の活物質と合金を形成しうる金属又はその合金の粒子は、体積平均粒径が好ましくは1~50 μm 、より好ましくは2~20 μm 、さらに好ましくは3~10 μm である。

【0042】このような金属ないし合金の配合割合は、炭素質物100重量部に対して、金属又は合金が好ましくは70重量部以下、より好ましくは5~60重量部、さらに好ましくは10~50重量部、とくに好ましくは

15~40重量部、最も好ましくは20~30重量部である。

【0043】正極又は負極として用いられる炭素質物は、通常、高分子結着剤と混合して、ついで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

【0044】① ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロースなどの樹脂状高分子。

② スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ブチルゴムなどのゴム状高分子。

③ スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。

④ シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2又は4~12）共重合体などの軟質樹脂状高分子。

⑤ アルカリ金属イオン、とくにLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

【0045】上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、室温におけるイオン伝導率が、好ましくは $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、とくに好ましくは $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上のものが用いられる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側鎖にポリエーテル鎖、とくにポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。

【0046】本発明に用いる炭素質材料と上述の高分子結着剤との混合形態としては、各種の形態をとることができる。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、又は上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結着剤が炭素質物の粒子の表面に付着した形態などが挙げられる。

【0047】繊維状の結着剤を用いる場合、該結着剤の繊維の直径は、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のフィブリル（極細繊維）であり、フィブリッド状（触手状の超極細フィブリルを有する粉状体）であることがとくに好ましい。

【0048】炭素質物と結着剤との混合割合は、炭素質物100重量部に対して、結着剤が好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部、とくに好ましくは2~7重量部である。

【0049】前述のようにして得られた炭素質物を、前述の結着剤との混合物；あるいはさらに上述のような活物質と合金を形成しうる金属、又は活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極材料とし、該電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、これらの成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布するなどの方法により、ペレット状、シート状などの各種形状の電極に成形する。金属集電体としては、Ni、Cu、ステンレス鋼などの金属の薄層、金網などを用いることができる。

【0050】上述のようにして得られた正極と負極の間に介在し、電解液を保持するセパレーターとしては、一般に、保液性に優れた材料、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン系樹脂の不織布などを使用することができる。これに含浸させる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランなどの非プロトン性有機溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などの電解質を溶解させた所定濃度の非水電解液を用いる。

【0051】

【作用】このようにして構成された二次電池では、負極電極においては充電時に電解液中のカオチンが担持され、放電時にはカオチンが放出されることによって、充放電の電極反応が進行する。

【0052】一方、正極においては、充電時に正極体に電解液中のアニオンが担持され、放電時にアニオンが放出されることで、充放電の電極反応が進行する。

【0053】

【発明の効果】本発明の二次電池は、前述のような正極と負極との組合せを有する効果として、電池容量と長期の充放電サイクル特性に優れ、そのうえ、大電流による充放電の繰り返し特性、高温及び低温における充放電特性、過充電及び過放電に対する回復特性に優れている。さらに、本発明の二次電池は、リチウム金属を多量に含まないため、短絡などによる発火、爆発のおそれがないことから、きわめて安全性に優れている。

【0054】

【実施例】以下の実施例において、X線広角回折及び真密度の測定は、次のようにして行った。

【0055】「X線広角回折」

(1) (002)面の面間隔(d₀₀₂)

炭素質材料が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として加えて混合し、試料セルにつめ、グラフアイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定した。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏向因子、吸収因子、原子散乱因子などに関する補正は行わず、次の簡便法を用いた。すなわち(002)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面の補正曲線を得た。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が、回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍とし、CuK α 線の波長 λ から次式のブラッグ式によって d_{002} を求めた。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad [\text{\AA}]$$

ただし $\lambda : 1.5418 \text{\AA}$

$\theta : d_{002}$ に相当する回折角

【0056】(2) c軸方向の結晶子の大きさ(L_c)
前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半値幅 β を用いて、c軸方向の結晶子の大きさを次式より求めた。

$$L_c = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad [\text{\AA}]$$

形状因子Kには0.90を用いた。 λ 及び θ は前項と同じ意味である。

【0057】「真密度」湯浅アイオニクス(株)製のマルチピクノメーターを用い、ヘリウムガスによるガス置換法によって測定した。

【0058】以下、本発明を実施例及び比較例によって説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。これらの例中、部はすべて重量部を表わす。

【0059】実施例1

(1) 負極用炭素質物の合成

ナフタレン-1, 4, 5, 8-тетраカルボン酸二無水物の粉末約100部を、窒素気流中において、10℃/minの昇温速度で380℃まで昇温し、その温度に30分間保持した。これをさらに20℃/minの昇温速度で2,300℃まで昇温し、その温度に1時間保持して、炭素質物の粒子を形成した。

【0060】この炭素質物粒子は、X線広角回折において、 d_{002} が3.390 \AA 、 L_c が220 \AA であった。また真密度は2.22g/cm³であった。

【0061】このようにして得られた平均粒径6 μm の粒子状の炭素質物を核とし、これを、縮合多環炭化水素化合物の混合物であるピッチ300部をトルエン867部に溶解させて得た溶液に浸漬し、混合しつつ500℃に加熱して、ピッチを該炭素質物粒子の表面にコーティングした。これを窒素気流中、20℃/minの昇温速度で1,000℃まで昇温し、その温度に30分間保持し

た後、軽く粉碎した。このようにして、上記の炭素質物粒子を核とし、その表面に炭素質物からなる表層が形成された複層構造を有し、平均粒径が6.8 μm の粒子状の炭素質物が得られた。

【0062】このようにして得られた炭素質物は、核と表層からなる多相構造を有し、核100部に対して表層が28部という割合であった。

【0063】この炭素質物は、5415 \AA のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1360cm⁻¹にピークP_B、1600cm⁻¹にピークP_Aを有し、この両者の強度比Rが0.95であった。また、この炭素質物の密度は2.16g/mlであった。

【0064】(2) 負極の作成

(1)によって得られた多相構造の炭素質材料の粒子96部に、ポリエチレン粉末4部を混合し、混合物をニッケル金網上に圧着して、直径16mmのペレット電極を作成した。これを真空中で130℃に加熱することによって乾燥して、負極を得た。

【0065】(3) 正極用の炭素質物の合成

フェノール樹脂の粒子を、窒素気流中で、10℃/minの昇温速度で1,000℃まで昇温し、その温度に1時間保持した。その後、この粒子を800℃の水蒸気中で賦活処理した。

【0063】このようにして得られた炭素質物の粒子は、X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.80 \AA 、c軸方向の結晶子の大きさ L_c が8 \AA であった。また、BETによる比表面積は800m²/gであった。

【0067】(4) 正極の作成

(3)で得られた炭素質物500部、ポリテトラフルオロエチレン粉末25部及びカーボンブラック25部を混練し、チタン金網上に圧着し、直径16mmのペレット電極を作成して、正極とした。

【0068】(5) 実験用セルの組立てと電池性能の評価

(4)で得られた正極と、(2)で得られた負極とを、1モル/リットルのLiClO₄のプロピレンカーボネート溶液の入ったガラスセル中に対向させて一対の電極とし、実験用セルと構成した。両極間に2mA/cm²の定電流を印加して4.0Vまで充電し、1.5Vまで放電する操作を繰り返して、サイクルごとの電池容量の変化を追跡した。

【0069】電池容量と充放電サイクルとの関係は図2に示すとおりであった。

【0070】比較例1

実施例1の(1)の第1段階において合成した、核となる炭素質物を、表層を形成することなく、そのまま負極用炭素質物として用いた以外は実施例1と同様にして、正極及び負極を作成し、それらを組み合わせて、実施例1と同様に実験用セルを構成し、電池性能の評価を行っ

11

た。その結果を図2に示す。

【0071】比較例2

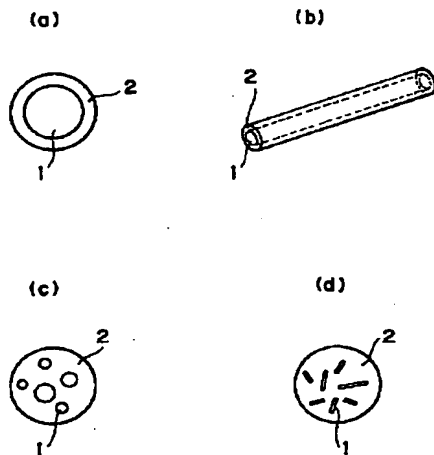
ピッチを、窒素気流中で、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で、 $1,000^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、その温度に30分間保持して炭素化し、これを粉砕して、平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ の粒子状の炭素質物を得た。このようにして得られた炭素質物は、X線広角回折による d_{002} が 3.56\AA 、 L_c が 18\AA 、真密度が $1.90\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0072】この炭素質物を用いて、実施例1と同様にして負極を作成し、以下、実施例1と同様に、正極の作成、実験用セルの構成、及び電池性能の評価を行った。その結果を図2に示す。

【0073】比較例3

比較例1で負極に用いた炭素質物100部と、比較例2で負極に用いた炭素質物35部を混合した。この混合物を用いて、実施例1と同様にして負極を作成し、以下、

【図1】



12

実施例1と同様に、正極の作成、実験用セルの構成、及び電池性能の評価を行った。その結果を図2に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる炭素質物の多相構造の例を示す概念図である。

【図2】実施例及び比較例における電池性能の評価結果として、充放電サイクルごとの電池容量を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 核
- 2 表層
- A 実施例1
- B 比較例1
- C 比較例2
- D 比較例3

【図2】

